

⑤1

Int. Cl. 2:

**C 10 L 1/14**

①9

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

**DEUTSCHES**



**PATENTAMT**

**DT 25 17 103 A 1**

①1

# **Offenlegungsschrift 25 17 103**

②1

Aktenzeichen: P 25 17 103.3

②2

Anmeldetag: 18. 4. 75

④3

Offenlegungstag: 4. 11. 76

③0

Unionspriorität:

③2 ③3 ③1 —

⑤4

Bezeichnung: Verbesserung der Filtrierbarkeit von Dieseldieselkraftstoffen und Heizölen

⑦1

Anmelder: Veba-Chemie AG, 4660 Gelsenkirchen-Buer

⑦2

Erfinder: Gude, Fritz, Dipl.-Chem. Dr., 4680 Wanne-Eickel;  
Haselhorst, Manfred, Dipl.-Chem. Dr., 4225 Gahlen; Kellner, Werner,  
4680 Wanne-Eickel

2517103

Gelsenkirchen-Scholven, den 16. April 1975

Veba-Chemie Aktiengesellschaft  
Gelsenkirchen-Scholven

---

Verbesserung der Filtrierbarkeit von Dieselkraftstoffen und  
Heizölen

---

Es ist bekannt, daß bei Lagerung, Verwendung und Transport von Destillat-Brennstoffölen, insbesondere bei tiefen Temperaturen, Filtrierbarkeitsprobleme auftreten können, verursacht durch die Ausfällung der im Öl enthaltenen Wachse in fester oder halbfester Form. Die ausgefallenen verfestigten Wachsteilchen führen zu Verstopfungen von Leitungen, Filtern und Düsen und schließlich verliert das Öl seine Pumpfähigkeit.

Es gibt verschiedene Vorschläge zur Verbesserung der Filtrierbarkeit von Brennstoffölen. So wurde versucht, die Destillatöle zu entwachsen. Die Behandlung ist sehr kostspielig. Eine Reihe von Vorschlägen gehen schließlich dahin, den Brennstoffölen Stoffe zuzusetzen, welche dahingehend wirken sollen, daß die Filtrierbarkeit bei diesen Temperaturen nicht behindert wird, d. h., daß die im Öl enthaltenen Wachse bei Erreichung der entsprechend tiefen Ausfalltemperaturen in leicht filtrierbarer Form anfallen. Bekannte Zusatzstoffe sind einerseits verschiedene Hartparaffine und andererseits Kunststoffe, z. B. auf Basis Polyvinylacetaten, Polyvinylacrylaten, Polyestern, Polyamiden, Polyesteramiden oder auf Basis von niedermolekularen Polyolefinen.

609845/0380

Die Anwendung der Kunststoffe auf Basis von z. B. Polyvinylacetat hat den Nachteil, daß diese nur eine geringe Lösungsgeschwindigkeit im Heizöl aufweisen und man deshalb oft gezwungen ist, die Kunststoffe in Lösungsmitteln, insbesondere in aromatischen Lösungsmitteln anzuwenden.

Des weiteren führen diese an sich artfremden Zusätze manchmal bereits in der erforderlichen Menge zu Unverträglichkeiterscheinungen und damit Ausfällung der Produkte selbst.

Bei einer Verwendung von bestimmten Hartparaffinen mit weitgehend geradkettiger Struktur ist ebenfalls deren geringe Löslichkeit im Heizöl von Nachteil.

Weiterhin ist bekannt, emulgierbare Polyäthylenwachse durch Umsetzung von ungesättigten Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydriden zu erhalten. Sie werden z. B. zur Erhöhung des Glanzes von Latex-Beschichtungen, als Poliermittel und dergleichen eingesetzt. Man kann derart modifizierte Polyäthylenwachse auch mit Alkoholen, Aminen oder Alkalien umsetzen. Sie dienen ferner als Faserbehandlungsmittel, wobei die Waschbarkeit der an Fasern befindlichen Schmutzteilchen erhöht wird. Ähnliches gilt für die Behandlung von Papier.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß die Umsetzungsprodukte von mittels Maleinsäureanhydrid modifizierten Paraffinen mit geeigneten ein- und/oder zweiwertigen Metallverbindungen, gegebenenfalls nach Reaktion des Anhydrids mit Alkoholen, ausgezeichnete Filtrationsverbesserer für Mittelöldestillate darstellen, die zudem noch eine erheblich bessere Löslichkeit in Heizölen zeigen als die oben angeführten Paraffine. Das gleiche gilt für Umsetzungsprodukte von Maleinsäureanhydrid bzw. Maleinsäure mit den genannten Alkoholen und/oder Metallionen, die erst zum Schluß mit Paraffinen zur Reaktion gebracht werden.

Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung von Polymerisaten, die durch Umsetzung 1.) eines Paraffins mit Molegewichten von etwa 700 - 4 000 mit 2.) Maleinsäureanhydrid bzw. Maleinsäure und 3.) anschließende Halbveresterung von  $C_1$ - $C_{22}$ -Oxyverbindungen oder deren Gemische mit einer oder mehreren Oxygruppen und/oder Seifenbildung mit Metallionen der I. und/oder II. Hauptgruppe des Periodensystems einschließlich Zink oder auch Gemische der vorgenannten Metallverbindungen erhalten worden sind, wobei gegebenenfalls die Umsetzungsstufe 1.) mit dem Paraffin auch zum Schluß erfolgen kann, als Zusatz für Mitteldestillate des Erdöls zur Filtrierbarkeitsverbesserung.

Die Substanzen gemäß dieser Erfindung stellen zum Teil Additionsprodukte von z. B. Maleinsäureanhydrid an Paraffine dar - wobei sich ein alkyliertes Bernsteinsäureanhydrid bildet - bei denen - mit oder ohne vorherige Ringöffnung mit Oxyverbindungen - durch den Zusatz von geeigneten Metallverbindungen zwei der ursprünglichen Moleküle an einer freien Carboxylgruppe über ein Ion zusammengeführt werden.

Das Molekulargewicht der eingesetzten Kohlenstoffketten (niedermolekulare Polyäthylene, Paraffine) liegt im Bereich von etwa 700 - 4 000. Sie können verzweigt oder unverzweigt sein und müssen der bekannten, von Ivanovszky empfohlenen Definition für "Wachse" entsprechen (SÖFW, 1950, S. 14). Anstelle von Maleinsäureanhydrid werden auch Maleinsäure oder direkt Maleinsäurehalbester oder aber auch Salze der Maleinsäure eingesetzt; als Katalysatoren kann man Peroxyde oder saure Katalysatoren verwenden.

Wenn man Filtrationsverbesserer unter Verwendung von Halbestern herstellen will, können zu seiner Bildung beliebige Oxyverbindungen verwendet werden. Beispiele sind Alkohole mit 1 bis 22 C-Atomen, z. B. einwertige Alkohole wie Methylalkohol, Äthylalkohol, Propylalkohol, Butylalkohol, Hexylalkohol, Octylalkohol, Nonylalkohol, Decanol, Undecanol, Laurylalkohol, Myristylalkohol oder Stearylalkohol, zweiwertige Alkohole

wie Äthylenglykol, Propylenglykol oder Butylenglykol, sowie Glycerin oder Pentaerythrit oder deren Gemische der vorgenannten Verbindungen.

Die Carboxylgruppen werden mit z. B. Metallhydroxyden, -oxyden oder -carbonaten der I. und/oder II. Hauptgruppe des Periodensystems oder auch des Zinks unter Bildung von Seifen umgesetzt. Es können auch Gemische der vorgenannten Metallverbindungen Verwendung finden. Gegebenenfalls kann die Seifenbildung auch sofort mit den mittels Maleinsäureanhydrid modifizierten Paraffinen sehr vorteilhaft erfolgen ohne vorhergehende Veresterungsreaktion. Beispiele für die Metallhydroxyde sind solche des Natriums, Kaliums, Lithiums, Calciums, Zinks, Magnesiums oder Bariums.

Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Produkte wird nicht beansprucht, sie wird nur beispielsweise angeführt.

Die erfindungsgemäß verwendeten Produkte stellen ausgezeichnete Filtrationsverbesserer für Mittelöldestillate dar. Sie sind relativ niedermolekular und enthalten keine Polyestergruppierungen. Der Einsatz der Seifen, insbesondere die des Calciums- und des Magnesiums, bringt aber noch weitere Vorteile. Das bei der Verbrennung der Öle gebildete Metalloxyd bindet im Rauchgas befindliche Schwefel-Oxyde, insbesondere das  $\text{SO}_3$  unter Bildung von z. B. Calcium- bzw. Magnesiumsulfat. Dieser Effekt ist auch bei Verwendung der erfindungsgemäßen Substanzen bei der Verbrennung von schweren Heizölen von Nutzen. Selbstverständlich muß man die Konzentration des Metallanteils in der Seife, gegebenenfalls auch die Menge der Metallseife selbst, dem  $\text{SO}_3$ -Gehalt anpassen.

Die Korrosion metallischer Teile des Ofens und des nachgeschalteten Rauchgas-Systems wird erfahrungsgemäß im Bereich der Temperaturen von 120 - 140 °C verursacht durch säurehaltige Flüssigkeitsfilme auf den Metalloberflächen. Diese Filme bilden sich jedoch erst, wenn die Temperatur der betreffenden Fläche den Taupunkt des Abgases unterschritten hat, welcher

609845/0380

wiederum in erster Linie abhängig ist vom  $\text{SO}_3$ - bzw. Schwefelsäuregehalt des Abgases.

Werden Schwefelsäure-Anteile durch basische Abgas-Komponenten gebunden, wird der Taupunkt dementsprechend herabgesetzt und eine Säure-Kondensation in wärmeren Ofenpartien verhindert. Auf diesem Mechanismus beruht das bisher zur  $\text{SO}_3$ -Neutralisation und zur Verringerung der Hochtemperatur-Korrosion empfohlene Einblasen von z. B. Dolomit-Staub in mit Heizöl betriebene Feuerungen.

Wie bereits erwähnt, erfolgt die Umsetzung der Paraffine mit z. B. Maleinsäureanhydrid bei Temperaturen von ca. 150 bis 220 °C ohne oder mit peroxydischen oder sauren Katalysatoren. Bei Verwendung von Katalysatoren kommt z. B. Benzoylperoxyd, speziell behandelte Bleicherden und dergleichen infrage. Die Reaktionszeit beträgt etwa 0,5 bis 4 Stunden. Die Paraffine können sowohl nach Fischer-Tropsch, Ziegler oder nach einem anderen Verfahren hergestellt worden sein. Es können auch niedermolekulare Abfallprodukte, die bei der Herstellung von hochmolekularen Polyäthylenen anfallen, eingesetzt werden.

Nach Erkalten des mit Maleinsäure modifizierten Paraffins wird dann gegebenenfalls mit Alkohol versetzt und unter Temperaturerhöhung zur Reaktion gebracht. Das gleiche gilt für die Zugabe der Metallverbindung, die entweder in verdünnter wässriger Lösung, oder aber in Aufschlämmung oder in fester Form bei Anwesenheit von freien Carboxylgruppen zugesetzt werden kann.

Beispiele

## A) Herstellung der Additive

Die aufgeführten mittleren Molgewichte wurden osmometrisch bestimmt.

- 1) 50 g Polyäthylenparaffin mit Doppelbindungen ( $M = 1300$ ) wird im Reaktor mit 1,8 g Maleinsäureanhydrid und 0,5 g eines sauren Montmorillonit-Katalysators auf  $210^{\circ}\text{C}$  für ca. 30 Min. erhitzt und der Katalysator anschließend heiß abfiltriert. Nach Erkalten des Reaktorinhalts setzt man 1,3 g  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  als 10 %ige Aufschlämmung in Wasser hinzu und erwärmt für ca. 1 h auf  $120^{\circ}\text{C}$ . Danach wird das Wasser abgedampft und das erhaltene Produkt ist einsatzfertig.

Zum Vergleich der Effekte werden in der Tabelle B 1 auf Seite 12 die filtrationsverbessernden Wirkungen des hier verwendeten Ausgangsparaffins (unter A 1 $\alpha$ ) und die des durch die Anlagerung des Maleinsäureanhydrids modifizierten Paraffins (unter A 1 $\beta$ ) aufgeführt.

- 2) 50 g Doppelbindungen enthaltendes Polyäthylenparaffin vom Molgewicht 1900 wird mit 2,5 g Maleinsäureanhydrid 1 h auf  $220^{\circ}\text{C}$  erhitzt, anschließend - nach Erkalten auf etwa  $90^{\circ}\text{C}$  - mit 1 g  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  als 10 %ige Aufschlämmung in Wasser versetzt und 1 h auf  $\sim 120^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Nach Abdampfen des Wassers ist das Produkt einsatzfertig.
- 3) 60 g Polyäthylenparaffin mit Doppelbindungen ( $M = 1700$ ) wird mit 3,5 g Maleinsäureanhydrid bei  $200^{\circ}\text{C}$  zur Reaktion gebracht (1 h) und nach Abkühlung auf ca.  $90^{\circ}\text{C}$  mit 4 g  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  als etwa 10 %ige wäßrige Suspension versetzt. Die Reaktionszeit beträgt 1 1/2 h bei einer Temperatur von  $120^{\circ}\text{C}$ . Das Wasser wird durch Abdampfen entfernt.

- 4) 50 g Doppelbindungen enthaltendes Polyäthylenparaffin vom Molgewicht 720 setzt man mit 4 g Maleinsäureanhydrid durch einstündiges Erhitzen auf 200 °C um. Anschließend wird auf 90 °C abgekühlt und mit 0,8 g NaOH in 10 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt. Nun erhitzt man auf 120 °C im Rückfluß, hält diese Temperatur für 1 h und dampft das Wasser ab.
- 5) In gleicher Weise wie, unter 4) beschrieben, versetzt man 50 g Polyäthylenparaffin mit Doppelbindungen vom Molgewicht 1600 mit 3 g Maleinsäureanhydrid und setzt nach erfolgter Reaktion anschließend mit 2 g KOH in 10 cm<sup>3</sup> Wasser um.
- 6) Wie unter 4) beschrieben, kommt 50 g Doppelbindungen enthaltendes Polyäthylenparaffin vom Molgewicht 3600 mit 1,4 g Maleinsäureanhydrid zum Einsatz (Reaktionsdauer 4 Stunden). Anschließend wird mit 0,4 g LiOH in 10 cm<sup>3</sup> Wasser umgesetzt.
- 7) Man versetzt 50 g Polyäthylenparaffin mit Doppelbindungen (M = 1200) mit 4 g Maleinsäure, 0,5 g KOH und 6 g Ba(OH)<sub>2</sub> x 8 H<sub>2</sub>O in etwa 20 cm<sup>3</sup> Wasser, erhitzt im Autoklaven 2 h auf 160 °C und dampft das Wasser ab.
- 8) 200 g Polyäthylenparaffin mit Doppelbindungen (M = 1400) und 16,5 g Maleinsäure werden in einen Reaktor gefüllt. Man erhitzt auf eine Temperatur von 220 °C und läßt 1 h bei dieser Temperatur reagieren. Nach Erkalten werden dem erhaltenen Produkt 22,5 g n-Dekanol-1 zugesetzt und der Reaktorinhalt für eine Zeit von 2 h bei einer Temperatur von 140 °C zur Reaktion gebracht. Danach wird das Produkt mit 4,5 g Mg(OH)<sub>2</sub>, als wäßrige Suspension zugegeben, bei ~140 °C für 1 h zur Reaktion gebracht. Nach Abdampfen des Wassers kann das erhaltene Produkt als Filtrationsverbesserer eingesetzt werden.



- 9) 500 g eines Doppelbindungen enthaltenden Polyäthylenparaffins mit dem mittleren Molgewicht 1030 wird mit 40 g Maleinsäureanhydrid bei einer Temperatur von 220 °C in einem Reaktor innerhalb von 2 Stunden zur Reaktion gebracht. Nach Abkühlung auf 160 °C legte man Vakuum an und entfernt so den Überschuß an Maleinsäureanhydrid. 24,4 g Maleinsäureanhydrid wurde addiert.

Mit Teilen des erhaltenen Produktes werden Reaktionen nach Zugabe von je

- a) Isopropylalkohol
- b) Isoamylalkohol
- c) 2-Äthylhexanol-(1)
- d) Äthylenglykol
- e) Hexandiol-1,6
- f) Isomerengemisch aus 50 Mol-% 2,2,4-Trimethylhexandiol-1,6 und 50 Mol-% 2,4,4-Trimethylhexandiol-1,6

bei 130 - 150 °C (a bei 80 °C) in einer Zeit von 3 h durchgeführt. Überschüssigen Alkohol entfernte man destillativ.



Teile, der mit den Zusätzen a - e gewonnenen Produkte werden nun mit je

- |   |                      |
|---|----------------------|
| a) $\text{Ca(OH)}_2$                              | e) $\text{Sr(OH)}_2$ |
| b) $\text{Zn(OH)}_2$                              | f) $\text{LiOH}$     |
| c) $\text{Mg(OH)}_2$                              | g) $\text{KOH}$      |
| d) $\text{Ba(OH)}_2 \times 8 \text{ H}_2\text{O}$ | h) $\text{NaOH}$     |

in Form von Lösungen bzw. Aufschlämmen versetzt und bei 115 °C für 2 h zur Reaktion gebracht. Die anschließend getrockneten Produkte werden direkt oder nach Vorlösen in Dekahydronaphtalin, Tetrahydronaphtalin, Heiz- oder Paraffinöl eingesetzt.

Die Mengen und Arten der verwendeten Alkohole und Metallverbindungen zur Herstellung der Additive sind in der Tabelle B 2 aufgeführt.

10) 500 g eines Polyäthylenparaffins mit Doppelbindungen mit einem Molgewicht von 780 wird mit 10 Gew% Maleinsäureanhydrid versetzt und in einem Reaktor bei einer Temperatur von 210 bis 220 °C innerhalb 30 Min. zur Reaktion gebracht. Durch anschließende Vakuumdestillation zieht man das nicht addierte Maleinsäureanhydrid ab. 31 g Maleinsäureanhydrid ist addiert worden. Teile des erhaltenen Produktes werden mit

- a) Methanol
- b) Äthanol (96 %ig)
- c) n-Propanol
- d) Hydroxy-tetrahydro-dicyclopentadien
- e) Hydroxy-dihydro-dicyclopentadien
- f)  $\text{HO}-\text{CH}_2-$   aus der Oxosynthese von Dicyclopentadien
- g)  $\text{HO}-\text{CH}_2-$    $-\text{CH}_2-\text{OH}$  Oxosynthese von Dicyclopentadien
- h) Tetradecanol-1
- i) Docosanol-1

2 Stunden auf 240 °C in einem Autoklaven erhitzt. Dann läßt man die Proben auf etwa 90 °C abkühlen und fügt den Teilen

- a)  $\text{Zn}(\text{OH})_2$
- b)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$
- c)  $\text{Mg}(\text{OH})_2$
- d)  $\text{Sr}(\text{OH})_2$
- e)  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \times 8 \text{ H}_2\text{O}$

in Gegenwart von Wasser zu, erhitzt anschließend auf etwa 120 °C für 2 Stunden und dampft dann das Wasser ab. Die Proben werden in dieser Form unmittelbar oder nach Vorlösen in z. B. Dekahydronaphtalin oder Tetrahydronaphtalin verwendet.

Die Mengen und Arten der verwendeten Alkohole und Metallverbindungen gehen aus der Tabelle B 3 hervor.

- 11) 150 g Fischer-Tropsch-Paraffin vom Molgewicht 710 wird unter Stickstoff bei 150 °C mit 15 g Maleinsäureanhydrid und anschließend mit 4 g Benzoylperoxid versetzt. Nach einer Reaktionszeit von einer Stunde bei gleicher Temperatur treibt man im Vakuum das überschüssige Maleinsäureanhydrid und die Zersetzungsprodukte des Peroxids ab. 6,1 g Maleinsäureanhydrid können unter diesen Bedingungen addiert werden.

Nun versetzt man mit einem Gemisch von 6 g Dodecanol-1 und 3,0 g Hexanol-1 und läßt bei 150 °C eine Stunde reagieren. Anschließend kühlt man auf 90 °C ab und versetzt mit einer Suspension von 1,8 g ZnO und 2,3 g Ca (OH)<sub>2</sub> im 20 cm<sup>3</sup> Wasser, erhitzt auf 130 °C eine Stunde in einem geschlossenen Gefäß und treibt dann das Wasser ab. Das Produkt ist nun unmittelbar verwendungsfähig.

- 12) 50 g Additionsprodukt von Maleinsäureanhydrid an Paraffin wie im Versuch 10) beschrieben, wird mit 1,0 g Glycerin versetzt und eine Stunde auf 250 °C erhitzt. Nun läßt man abkühlen, gibt eine Suspension von 1,8 g Mg (OH)<sub>2</sub> in Wasser hinzu, destilliert das Wasser ab und erhitzt anschließend noch eine Stunde auf 160 °C.
- 13) In gleicher Weise wie unter 12) beschrieben wird 50 g Additionsprodukt mit 1,0 g Pentaerythrit und anschließend mit 1,6 g CaO in Wasser umgesetzt.
- 14) 7 g Maleinsäuremonooctylester wird mit 90 g Doppelbindungen enthaltendes Polyäthylenparaffin (M = 1600) durch zweistündiges Erhitzen auf etwa 180 °C zur Reaktion gebracht. Anschließend erfolgt ein Umsatz mit 1,5 g Mg (OH)<sub>2</sub> in der üblichen Weise.
- 15) 7 g Maleinsäuremonooctylester wird mit 9,5 g Ba (OH)<sub>2</sub> x 8 H<sub>2</sub>O in Wasser zur Reaktion gebracht, das Wasser abdestilliert und anschließend mit 90 g Polyäthylenparaffin, das Doppelbindungen enthält, mit dem Molgewicht 1600 durch zweistündiges Erhitzen auf 180 °C umgesetzt.

**B) Messung der Filtrierbarkeit**

Die Bestimmung des Grenzwertes der Filtrierbarkeit wurde nach DIN 51 428, Entwurf vom Mai 1973, vorgenommen.

Die Unterschiede bei der Verwendung von verschiedenen technischen Mittelöldestillaten sind oft beträchtlich.

Aus diesem Grunde können nur solche Werte unter Verwendung der verschiedenen Additive (Filtrierbarkeitsverbesserer) miteinander verglichen werden, die in gleichen Ölen gefunden wurden.

Die Ergebnisse werden nachfolgend listenmäßig zusammengestellt. Die Zahlen in den Tabellen geben die Grenzwerte der Filtrierbarkeit nach Zugabe der aufgeführten Additiv-Menge in °C an.

Tabelle B 1

| Mittelölbdestillatqualität | MD 1 |     |     |     | MD 2 |    |    |     | MD 3 |    |     |     | MD 4 |     | MD 5 |     |     |
|----------------------------|------|-----|-----|-----|------|----|----|-----|------|----|-----|-----|------|-----|------|-----|-----|
|                            | 0    | 50  | 100 | 200 | 400  | 0  | 50 | 100 | 200  | 0  | 50  | 100 | 200  | 0   | 100  | 0   | 100 |
| Additiv-Zusatz (ppm)       |      |     |     |     |      |    |    |     |      |    |     |     |      |     |      |     |     |
| Additive: +)               |      |     |     |     |      |    |    |     |      |    |     |     |      |     |      |     |     |
| A 1 α (Vergleichsversuch)  | -4   | -   | -4  | -   | -4   | -1 | -  | -1  | -1   | -  | -   | -   | -    | -   | -    | -   | -   |
| A 1 β (Vergleichsversuch)  | -4   | -   | -6  | -   | -6   | -1 | -  | -2  | -2   | -  | -   | -   | -    | -   | -    | -   | -   |
| A 1                        | -4   | -8  | -9  | -11 | -    | -1 | -5 | -6  | -6   | -2 | -11 | -12 | -13  | -10 | -17  | -10 | -14 |
| A 2                        | -4   | -7  | -7  | -9  | -    | -1 | -5 | -5  | -    | -2 | -9  | -9  | -    | -10 | -13  | -10 | -12 |
| A 3                        | -4   | -8  | -   | -9  | -    | -1 | -4 | -6  | -    | -2 | -11 | -12 | -12  | -10 | -15  | -10 | -12 |
| A 4                        | -4   | -8  | -8  | -9  | -    | -1 | -5 | -7  | -8   | -2 | -12 | -13 | -13  | -10 | -17  | -10 | -15 |
| A 5                        | -4   | -6  | -8  | -8  | -    | -1 | -4 | -4  | -    | -2 | -8  | -9  | -    | -10 | -14  | -10 | -14 |
| A 6                        | -4   | -6  | -7  | -9  | -    | -1 | -3 | -4  | -    | -2 | -7  | -8  | -    | -10 | -13  | -10 | -12 |
| A 7                        | -4   | -7  | -8  | -8  | -    | -1 | -4 | -5  | -    | -2 | -9  | -12 | -    | -10 | -16  | -10 | -14 |
| A 8                        | -4   | -11 | -11 | -13 | -    | -1 | -7 | -8  | -10  | -2 | -12 | -13 | -13  | -10 | -17  | -10 | -15 |
| A 11                       | -4   | -7  | -8  | -8  | -    | -1 | -5 | -5  | -    | -2 | -8  | -10 | -    | -10 | -14  | -10 | -12 |

009845/0380

+) Die Werte sind in °C angegeben.

Tabelle B 2

Die Herstellung der Additive wird unter A 9 auf Seite 8 beschrieben.

| Mittelölqualität   |   | MD 6 |     |     | MD 7 |     |     |
|--|---|------|-----|-----|------|-----|-----|
| Additiv-Zusatz (ppm)   |   | 0    | 100 | 400 | 0    | 100 | 400 |
| Art und Menge (Gew%) <sup>+)</sup><br>des addierten Alkohols | Art und Menge (Gew%) <sup>+)</sup><br>der verwendeten Metall-<br>verbindung |      |     |     |      |     |     |
| a) 3 %   | a) 1,8 %  | -4   | -7  | -10 | -5   | -9  | -12 |
| a) 2 %   | a) 2,0 %  | -4   | -6  | -8  | -5   | -9  | -9  |
| b) 4 %   | b) 3,0 %  | -4   | -7  | -7  | -5   | -8  | -9  |
| c) 6 %   | c) 2,5 %  | -4   | -10 | -14 | -5   | -9  | -12 |
| c) 5 %   | a) 1,8 %  | -4   | -12 | -13 | -5   | -10 | -12 |
| d) 1 %   | e) 3,0 %  | -4   | -9  | -9  | -5   | -8  | -9  |
| e) 6 %   | d) 5,0 %  | -4   | -8  | -11 | -5   | -10 | -10 |
| f) 7 %   | h) 1,5 %  | -4   | -7  | -9  | -5   | -9  | -9  |
| c) 3 % + a) 1 %  | g) 2,0 %  | -4   | -9  | -10 | -5   | -8  | -8  |
| b) 3 %   | f) 0,5 % + a) 1 %   | -4   | -9  | -12 | -5   | -9  | -10 |

<sup>+)</sup> bezogen auf eingesetztes Paraffin

Tabelle B 3

- 14 -

Die Herstellung der Additive wird unter A 10 auf Seite 9 beschrieben.

| Mittelölqualität  |   | MD 3 |     |     |    | MD 9 |     |    |     |
|---|---|------|-----|-----|----|------|-----|----|-----|
| Additiv-Zusatz (ppm)                                      |   | 0    | 100 | 400 | 0  | 100  | 400 | 0  | 400 |
| Art und Menge (Gew%) <sup>+) des addierten Alkohols</sup> | Art und Menge (Gew%) <sup>+) der verwendeten Metallverbindung</sup> |      |     |     |    |      |     |    |     |
| a) 2 %  | b) 5 %  | -5   | -8  | -9  | -4 | -8   | -10 | -4 | -10 |
| b) 3 %  | a) 4 %  | -5   | -9  | -9  | -4 | -8   | -11 | -4 | -11 |
| c) 4 %  | d) 6 %  | -5   | -7  | -8  | -4 | -8   | -9  | -4 | -9  |
| d) 6 %  | c) 3,5 %  | -5   | -9  | -11 | -4 | -9   | -9  | -4 | -9  |
| e) 4 %  | e) 12 %   | -5   | -8  | -9  | -4 | -8   | -10 | -4 | -10 |
| f) 10 %   | a) 5 %  | -5   | -8  | -12 | -4 | -9   | -13 | -4 | -13 |
| g) 12 %   | b) 4,5 %  | -5   | -9  | -13 | -4 | -9   | -12 | -4 | -12 |
| h) 10 %   | c) 4 %  | -5   | -9  | -11 | -4 | -9   | -10 | -4 | -10 |
| i) 16 %   | a) 5 %  | -5   | -9  | -10 | -4 | -8   | -11 | -4 | -11 |

+) bezogen auf eingesetztes Paraffin

2517103

609845/0380

- 15 -

- 15 -

Tabelle 4

| Mitteldestillatqualität<br>Additiv-Zusatz (ppm) | MD 6 |     |     | MD 7 |     |     |
|---|------|-----|-----|------|-----|-----|
|   | 0    | 100 | 400 | 0    | 100 | 400 |
| Additive: +)                                    |      |     |     |      |     |     |
| A 12  | -4   | -9  | -12 | -5   | -10 | -10 |
| A 13  | -4   | -8  | -10 | -5   | -9  | -11 |
| A 14  | -4   | -10 | -12 | -5   | -10 | -12 |
| A 15  | -4   | -9  | -10 | -5   | -10 | -11 |

+) Die Werte sind in °C angegeben.



Patentanspruch

Verwendung von Polymerisaten, die durch Umsetzung 1.) eines Paraffins mit Molgewichten von etwa 700 - 4 000 mit 2.) Maleinsäureanhydrid bzw. Maleinsäure und 3.) anschließende Halbveresterung von  $C_1$ - $C_{22}$ -Oxyverbindungen oder deren Gemische mit einer oder mehreren Oxygruppen und/oder, Seifenbildung mit Metallionen der I. und/oder II. Hauptgruppe des Periodensystems einschließlich Zink oder auch Gemische der vorgenannten Metallverbindungen erhalten worden sind, wobei gegebenenfalls die Umsetzungsstufe 1.) mit dem Paraffin auch zum Schluß erfolgen kann, als Zusatz für Mitteldestillate des Erdöls zur Filtrierbarkeitsverbesserung.

1/3/2 (Item 1 from file: 351)  
DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

001650668

WPI Acc No: 1976-85119X/ 197646

**Filtration improves for diesel and fuel oils - from reaction of maleic anhydride with paraffins, and esterification or salt**

Patent Assignee: VEBA CHEM AG (SCOV )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

| Patent No  | Kind | Date     | Applicat No | Kind | Date   | Week |
|------------|------|----------|-------------|------|--------|------|
| DE 2517103 | A    | 19761104 |             |      | 197646 | B    |

Priority Applications (No Type Date): DE 2517103 A 19750418  
? t s1/ab/2

>>>No matching display code(s) found in file(s): 345

1/AB/2 (Item 1 from file: 351)  
DIALOG(R)File 351:(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

Abstract (Basic): DE 2517103 A

Additives for middle distillates from petroleum are obt'd. by reaction of (1) are paraffin with mol. wt. 700-4000, with (2) maleic anhydride or acid, and (3) subsequent semi-esterification 1-22C hydroxy cpds. or their mixts. contg.  $\geq 1$  OH gps., and/or soap-formation with metal ions of Groups I and/or II, including Zn. The paraffin (1) may alternatively be reacted with the product of (2) and (3). Used in diesel and fuel oils to improve filtration properties. The prods. have much better solubility in fuel oils than usual paraffins or polymers added for this purpose. The soaps also form metal oxides on combustion, which combine with sulphur oxides esp. SO<sub>3</sub>, and reduce acid condensn. and corrosion in the furnace or exhaust gas system.